(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
H01L 21/3065

(45) 공고일자 2005년05월19일
(11) 등록번호 10-0490506
(24) 등록일자 2005년05월11일

(21) 출원번호	10-2004-7006269(분할)	(65) 공개번호	10-2004-0040490
(22) 출원일자	2004년04월27일	(43) 공개일자	2004년05월12일
(62) 원출원	특허10-2002-7013494 원출원일자 : 2002년10월08일	심사청구일자	2002년10월08일
번역문 제출일자	2004년04월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2002/003608	(87) 국제공개번호	WO 2002/80233
국제출원일자	2002년02월08일	국제공개일자	2002년10월10일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 도미니카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 콜롬비아, 에쿠아도르, 필리핀, 오만, 튀니지, 잠비아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아, 잠비아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니,

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00034337 2001년02월09일 일본(JP)

(73) 특허권자
에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드
미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 불라바아드 7201

(72) 발명자
피터스데릴더블유
미국뉴저지주08886케네디밀로드스튜워츠빌111

에그비매튜아이
미국펜실베니아주19403플레너리드라이브웨스트노리톤122

(74) 대리인
김창세

심사관 : 김성희

(54) 물체의 미세구조로부터 잔사를 제거하는 조성물

요약

CO_2, 잔사를 제거하기 위한 첨가제 및 상기 CO_2에 상기 첨가제를 용해시키기 위한 공-용매를 포함하는 제거제를 가압된 유체 조건으로 제조하는 단계, 및 물체를 상기 제거제와 접촉시켜 물체로부터 잔사를 제거하는 단계를 포함하는 물체의 미세구조로부터 잔사를 제거하기 위한 방법과 조성물이 제공된다. 상기 방법을 수행하기 위한 장치 또한 제공된다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 잔사 제거장치의 개략적인 도식이다.

도 2는 본 발명에 따른 잔사 제거장치의 다른 실시태양의 개략적인 도식이다.

도 3은 에칭 속도에 대한 테트라메틸암모늄플루오라이드(이후 "TMAF"라 칭함) 농도의 영향을 나타낸다.

도 4는 에칭 속도에 대한 에탄올 농도의 영향을 나타낸다.

도 5는 본 발명에 따른 잔사 제거장치의 또 다른 실시태양의 개략적인 도식이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 물체의 미세구조로부터 잔사를 제거하는 방법 및 조성물에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 요철부의 미세구조를 갖는 반도체 웨이퍼 표면으로부터 반도체 제조공정중에 발생하는 레지스트와 같은 잔사를 제거하는 방법 및 조성물에 관한 것이다.

반도체 웨이퍼 제조시 하나의 단계로서, 제조방법의 다른 단계로부터 발생한 포토레지스트, UV-경화된 레지스트, X-선 경화된 레지스트, 애싱된(ashed) 레지스트, 탄소-불소 함유 중합체, 플라즈마 에칭 잔사 및 유기 또는 무기 오염물과 같은 잔사를 제거할 필요가 있다. 건식 및 습식 제거방법이 통상적으로 사용된다. 습식 제거방법에서는, 반도체 웨이퍼를 그의 표면으로부터 잔사를 제거하기 위해 제거제를 포함하는 수용액과 같은 시약중에 침지시킨다. 최근, 초임계 CO_2가 그의 낮은 점도 때문에 이러한 시약으로서 사용된다.

그러나, 초임계 CO_2는 그 자체로는 반도체 웨이퍼의 표면으로부터 몇몇 잔사를 제거하기에 그다지 충분하지 않다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, 초임계 CO_2에 대한 몇가지 첨가제가 제안되었다. 일본 특허 공개공보 제 98-125644 호에 개시된 바와 같이, CF_x기를 갖는 계면활성제 또는 메탄을 초임계 CO_2에 대한 첨가제로서 사용한다. 일본 특허 공개공보 제 96-191063 호에서는, 디메틸설폭사이드 또는 디메틸포름아미드를 이러한 첨가제로서 사용한다. 이들 첨가제는 잔사를 제거하는데 항상 효과적인 것은 아니다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 물체의 미세구조로부터 잔사를 효율적으로 제거하는 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따르면, CO_2, 잔사를 제거하기 위한 첨가제, 및 가압된 유체 조건에서 상기 CO_2에 상기 첨가제를 용해시키기 위한 공-용매를 포함하는 제거제를 제조하는 단계, 및 물체를 상기 제거제와 접촉시켜 물체로부터 잔사를 제거하는 단계를 포함하는, 물체로부터 잔사를 제거하는 방법 및 이에 사용되는 조성물이 제공된다.

또한, 초임계 CO_2, 하이드록실기를 갖는 화합물 및 일반식 NR1R2R3R4F(여기서, R은 수소 또는 알킬기를 나타낸다)의 플루오라이드를 포함하는 제거제와 물체를 접촉시키는 단계를 포함하는, 물체로부터 잔사를 제거하는 방법을 제공한다.

또한, 용기, CO_2, 잔사를 제거하기 위한 첨가제 및 상기 CO_2에 상기 첨가제를 용해시키기 위한 공-용매를 상기 용기 안으로 공급하기 위한 하나 이상의 유입구, CO_2를 상기 용기 안으로 가압하기 위한 펌프, 및 상기 가압된 CO_2를 소정의 온도로 유지하기 위한 가열기를 포함하는, 물체로부터 잔사를 제거하기 위한 장치를 제공한다.

본 발명의 구성 및 특성은 첨부된 도면을 참조한 하기 상세한 설명을 통해 더욱 명백하게 이해될 수 있을 것이다(첨부된 도면에서 유사한 숫자는 유사한 요소를 의미함).

발명의 상세한 설명

본 발명은 물체, 예를 들면 표면에 요철부의 미세구조를 갖는 반도체 웨이퍼, 및 서로 상이한 물질의 연속 또는 비연속층을 형성하거나 유지하는 금속, 플라스틱 또는 세라믹으로 이루어진 기판의 미세구조에 적용된다.

가압된 CO_2가 그 자체로는 잔사를 제거하는데 충분하지 않기 때문에, 첨가제 및 공-용매가 첨가된 본 발명의 가압된 CO_2를 물체로부터 잔사를 제거하기 위한 제거제로서 사용한다. 이러한 목적을 위해 사용된 첨가제는 잔사를 제거할 수 있지만 그 자체로는 CO_2에 실질적으로 용해될 수 없다. 이러한 목적을 위해 사용되는 공-용매는 첨가제를 CO_2중에 균일하게 용해시키거나 분산시킬 수 있다.

가압된 CO_2는 높은 분산율을 갖고, 용해된 잔사를 그 안에 분산시킬 수 있다. CO_2가 초임계 조건으로 전환되면, 물체의 미세 패턴부 안으로 더욱 효과적으로 침투한다. 이러한 특징에 의해, 상기 첨가제는 CO_2의 저점도에 기인하여 물체의 표면상의 기공 또는 오목부 안으로 전달된다.

CO_2를 31℃의 온도에서 5MPa 이상, 7.1MPa 이상까지 가압하여 CO_2를 초임계 유체 조건으로 전환시킨다.

바람직하게는 염기성 화합물이 반도체 제조중 레지스트로서 일반적으로 사용되는 중합체를 효율적으로 가수분해시키기 때문에 첨가제로서 사용된다. 바람직한 염기성 화합물은 4급 암모늄 하이드록사이드, 4급 암모늄 플루오라이드, 알킬아민, 알칸올아민, 하이드록실아민 및 암모늄플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함한다. 4급 암모늄 하이드록사이드, 4급 암모늄 플루오라이드, 하이드록실아민 및 암모늄플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 화합물을 사용하여 반도체 웨이퍼로부터 노볼락 페놀 레지스트를 제거하는 것이 바람직하다. 4급 암모늄 하이드록사이드는 임의의 4급 암모늄 하이드록사이드, 예를 들면 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드, 테트라부틸암모늄하이드록사이드(이후, TBAH로 칭함) 및 콜린일 수 있다. 4급 암모늄플루오라이드는 임의의 4급 암모늄 플루오라이드, 예를 들면 테트라메틸암모늄플루오라이드(이후, TMAF로서 칭함), 테트라에틸암모늄플루오라이드, 테트라프로필암모늄플루오라이드, 테트라부틸암모늄플루오라이드 및 콜린플루오라이드일 수 있다. 알킬아민은 임의의 알킬아민, 예를 들면 메틸아민, 디메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 및 프로필아민, 디프로필아민일 수 있다. 알칸올아민은 임의의 알칸올아민, 예를 들면 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 및 트리에탄올아민일 수 있다.

첨가제는 바람직하게는 제거제의 0.001중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.002중량% 이상의 비율로 첨가된다. 첨가제가 8중량%보다 많은 비율로 첨가되면, 공-용매는 더 많이 첨가되어야 하지만, CO_2의 양은 첨가된 공-용매의 양에 따라 감소하고, 이는 CO_2의 물체의 표면 안으로의 침투율을 감소시킨다. 첨가제의 상한은 8중량%, 바람직하게는 6중량%, 더욱 바람직하게는 4중량%이다.

본 발명에 따르면, 공-용매는 첨가제와 함께 CO_2에 첨가된다. 본 발명의 공-용매는 CO_2와 첨가제 모두에 대해 친화력을 갖는 화합물이다. 이러한 공-용매가 첨가제를 유체 조건의 가압된 CO_2중에 균일하게 용해 또는 분산시킨다. 알콜, 디메틸설폭사이드 또는 이들의 혼합물을 공-용매로서 사용한다. 알콜은 임의의 알콜, 예를 들면 에탄올, 메탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 및 헥사플루오로이소프로판올, 바람직하게는 에탄올 및 메탄올일 수 있다.

공-용매의 종류와 양은 CO_2에 첨가되는 첨가제의 종류와 양에 따라 선택된다. 제거제가 용이하게 균일해지고 투명해지기 때문에 공-용매의 양은 바람직하게는 첨가제의 5배 이상이다. 선택적으로, 제거제는 1 내지 50중량%의 공-용매를 포함할 수 있다. 공-용매를 50중량%보다 많이 첨가하면, 제거제의 침투율은 CO_2의 더 적은 양 때문에 감소한다. CO_2, 공-용매로서 알콜, 첨가제로서 4급 암모늄플루오라이드 및/또는 4급 암모늄 하이드록사이드를 포함하는 제거제를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 이들 첨가제가 알콜에 의해 CO_2중에 잘 용해되고 CO_2-친화성이기 때문이다.

본 발명에 따르면, CO_2를 고압화하거나 바람직하게는 초임계 조건을 유지하면서, 물체를 CO_2, 일반식 NR1R2R3R4F(여기서, R은 수소 또는 알킬기이다)의 플루오라이드 및 하이드록실기를 포함하는 화합물로 구성된 제거제와 접촉시키는 것이 바람직하다. 이러한 제거제는 반도체 웨이퍼로부터 애싱된 잔사를 제거하는데 더욱 효율적이다. 플루오라이드는 일반식 NR1R2R3R4F(여기서, R은 수소 또는 알킬기이다)의 임의의 플루오라이드, 예를 들면 암모늄 플루오라이드, 테트라메틸암모늄플루오라이드, 및 테트라에틸암모늄플루오라이드일 수 있다. R이 알킬기인 플루오라이드를 사용하는 것이 CO_2-친화성이기 때문에 바람직하며, 예를 들면 테트라메틸암모늄플루오라이드 및 테트라에틸암모늄플루오라이드를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에서, 제거제는 플루오라이드를 제거제의 0.001 내지 5중량%, 더욱 바람직하게는 0.002 내지 0.02중량%로 포함할 수 있다.

플루오라이드는 하이드록실기를 갖는 화합물, 예를 들면 알콜(예를 들면, 에탄올, 메탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및 이소부탄올, 페놀), 글리콜(예를 들면, 에틸렌글리콜 및 메틸렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜)의 존재하에 초임계 CO_2에 대한 첨가제로서 사용된다. 알콜은 플루오라이드, 예를 들면 TMAF를 초임계 CO_2중에 효율적으로 균일하게 용해시키거나 분산시키기 때문에 바람직하다. 다량의 플루오라이드, 예를 들면 TMAF가 에탄올의 존재하에 초임계 CO_2중에 용해될 수 있기 때문에 알콜중에서 에탄올이 바람직하다. 초임계 CO_2중 화합물의 농도는 플루오라이드의 종류 및 농도, 및 잔사의 종류에 의존한다. 대략, 화합물은 바람직하게는 초임계 CO_2중에 제거제의 1 내지 20중량%로 포함된다.

초임계 CO_2는 디메틸아세트아미드(이후, "DMAC"라 칭함)를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. CO_2안에 함유된 DMAC는 바람직하게는 CO_2중 함유된 플루오라이드 중량의 6 내지 70배이다. 또한, 초임계 CO_2는 물(이는 반도체 웨이퍼를 제조하는데 장애가 된다)을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

도 1은 본 발명에 따른 잔사를 제거하기 위한 장치 사용의 간략화된 도식을 나타낸다. 먼저, 표면상에 잔사를 갖는 반도체 웨이퍼를 고압 용기(9) 안에 도입하여 그 안에 위치시킨 후, CO_2를 고압 펌프(2)에 의해 CO_2 실린더(1)로부터 고압 용기(9)까지 공급한다. 고압 용기(9)를 자동온도조절장치(10)에 의해 특정 온도로 자동온도조절하여 초임계 조건에서 고압 용기(9)중 가압된 CO_2를 유지한다. 첨가제 및 공-용매를 고압 펌프(4 및 7)에 의해 각각 탱크(3 및 6)로부터 고압 용기(9)로 공급하면서, 첨가제 및 공-용매를 고압 용기(9)로의 경로상의 라인 혼합기(11)에 의해 혼합한다. 첨가제 및 공-용매의 유속은 소정의 값으로 설정되도록 각각 밸브(5 및 8)에 의해 조절된다. CO_2, 첨가제 및 공-용매는 연속적으로 공급될 수 있다.

도 2는 본 발명에 따라 잔사를 제거하기 위한 장치의 또 다른 실시태양을 나타낸다. 이러한 장치에서, 첨가제를 고압 용기(9)로 공급하기 전 라인 혼합기(11)에 의해 공-용매와 혼합하여 불균일하게 접촉되지 않도록 한다. 고압 용기(9)로 공급될 첨가제와 공-용매의 비율은 비율 제어기(12)에 의해 조절하고, 이는 고압 용기(9)중 초임계 CO_2로의 첨가제 및/또는 공-용매의 공급량을 조절한다.

제거방법은 31 내지 210℃의 온도에서 5 내지 30MPa, 바람직하게는 7.1 내지 20MPa의 압력에서 수행된다. 잔사를 제거하는데 요구되는 시간은 물체의 크기, 잔사의 종류 및 양에 의존하고, 이는 통상적으로 1분 내지 수십분의 범위이다.

이후, 본 발명은 실험을 참조하여 개시한다.

실시예

실시예 1

본 실험은 물체를 대기압 및 40 내지 100℃의 온도에서 20분 동안 표 1에 나타낸 첨가제에 침지하여 수행된다. 이러한 실험을 위한 물체는 현상에 의해 패턴화되고 불소 기체의 건식 에칭에 의해 표면상에 미세구조를 형성하도록 처리된 노볼락 페놀 유형 레지스트로 코팅된 SiO_2 층을 갖는 실리콘 웨이퍼이다. 잔사의 제거율은 현미경에 의해 제거 전후 잔사가 붙어있는 표면적의 비율로서 평가된다. 기호 "X" 및 "O"는 상기 비율이 각각 90% 미만 및 90% 이상인 것을 의미한다. 기호 "Φ"는 첨가제가 디메틸설폭사이드와 같은 공-용매에 의해 10배로 희석될 때 비율이 90% 이상인 것을 의미한다.

결과를 표 1에 요약한다.

표 1.

첨가제	제거능력
아세톤	X
디메틸포름아미드	X
디메틸설폭사이드	X
N-메틸-2-피롤리돈	X
프로필렌카보네이트	X
메틸아민	O
에틸아민	O
모노에탄올아민	O
하이드록시테트라메틸암모늄 용액*	Φ
콜린 용액**	Φ
하이드록실아민 용액***	Φ
암모늄 플루오라이드 용액****	Φ

* 하이드록시테트라메틸암모늄 용액(에탄올)은 25%의 하이드록시테트라메틸암모늄을 포함한다.
** 콜린 용액(물)은 50%의 콜린을 포함한다.
*** 하이드록실아민 용액(물)은 50%의 하이드록실아민을 포함한다.
**** 암모늄 플루오라이드 용액(물:디메틸포름아미드 = 1:9)은 1%의 암모늄 플루오라이드를 포함한다.

표 1에 나타낸 바와 같이, 알킬아민(예를 들면, 메틸아민 및 에틸아민), 알칸올아민(예를 들면, 모노에탄올아민), 4급 암모늄 하이드록사이드(예를 들면, TMAH 및 콜린), 하이드록실아민 및 암모늄 플루오라이드는 높은 제거성능을 가진다. 특히, 4급 암모늄 하이드록사이드, 하이드록실아민, 및 암모늄 플루오라이드는 우수한 잔사 제거율을 갖는다.

실시예 2

첨가제의 CO_2중의 가용성에 대한 공-용매의 효과를 조사하기 위한 실험을 도 5에 나타낸 장치를 통해 수행한다. CO_2를 펌프(2)에 의해 CO_2 실린더(1)로부터 용기(9)로 도입한다. 용기중 압력과 온도는 자동온도조절장치(10)에 의해 20MPa및 80℃에서 유지된다. 첨가제 및 공-용매를 표 2에 나타낸 바와 같은 비율로 혼합한 후, 혼합물을 펌프(4)에 의해 혼합조(14)로부터 용기(9)로 도입한다. 혼합물과 동일한 양의 CO_2를 용기(9)로부터 배기하여 압력을 혼합물이 도입될 때 20MPa에서 유지한다. 공-용매의 효과, 즉 첨가제가 CO_2중에 용해되는지 여부를 용기(9)의 유리 윈도우(13)를 통해 관찰한다. 첨가제가 CO_2중에 용해되지 않으면, 두 개의 상이 윈도우를 통해 관찰된다. 표 2중 기호 "X"는 두 개의 상이 관찰됨을 의미한다. 기호 "O"는, 공-용매가 첨가제를 CO_2에 균일하게 용해시키거나 분산시킴을 의미한다(두개의 상이 관찰되지 않음).

표 2.

실험 번호	첨가제		공-용매		관찰
		중량%		중량%	
2-1	TMAH	1.21	에탄올	22.1	O
2-2	TMAH	1.50	디메틸설폭사이드	30.0	O
2-3	TBAH	0.40	에탄올	38.1	O
2-4	콜린	0.05	에탄올	20.0	O
2-5	콜린	1.76	에탄올	35.3	O
2-6	콜린	0.25	에탄올	24.0	O
2-7	콜린	0.29	이소프로판올	27.9	O
2-8	콜린	0.39	DEGME	38.3	O
2-9	모노-에탄올아민	0.05	에탄올	25.0	O
2-10	없음		없음		O
2-11	없음		에탄올	20.0	O
2-12	콜린	0.05	없음		X
DEGME: 디에틸렌글리콜메틸에테르					

표 2에 나타낸 바와 같이, 실험번호 2-1 내지 2-9에서는 공-용매의 효과가 확인되었다. 윈도우를 통해 관찰된 실험번호 2-1 내지 2-9에서의 상태는 투명하고 균일하며 두 개의 상이 나타나지 않았다.

실시예 3

고압 CO_2, 첨가제 및 공-용매를 포함하는 제거제를 사용하여 잔사를 제거하기 위한 실험을 도 1의 장치를 통해 수행한다. 이러한 실험을 위한 물체는 실시예 1과 동일하다. 제거제중 첨가제 및 공-용매의 종류 및 농도를 표 3에 나타낸다. 표 3에서 기호 "Φ", "O" 및 "X"는 각각 잔사 제거율 90% 이상, 60% 이상 및 10% 이하를 나타낸다.

표 3.

실험 번호	첨가제		공-용매		제거율
		중량%		중량%	
3-1	콜린	0.05	에탄올	20.0	O
3-2	콜린	1.70	에탄올	35.3	Φ
3-3	TMAH	1.21	메탄올	22.2	Φ
3-4	TMAH	1.50	디메틸설폭사이드	30.0	Φ
3-5	없음		없음		X
3-6	없음		에탄올	20.0	X
3-7	없음		디메틸설폭사이드	30.0	X

표 3에 나타낸 바와 같이, 실험번호 3-1 내지 3-4에서는 잔사가 효과적으로 제거된다.

실시예 4

반도체 웨이퍼의 표면으로부터 잔사를 제거하기 위한 실험은 일반식 NR1R2R3R4F(여기서, R은 수소 또는 알킬기이다)의 플루오라이드를 포함하는 첨가제 H, I, G, J, L 및 K를 포함한 제거제를 사용하여 수행한다. 첨가제의 조성은 표 4에 열거되어 있다.

표 4.

첨가제의 조성			
첨가제	플루오라이드 (첨가제의 중량%)	기타 성분(첨가제의 중량%)	
H	TMAF(13.43)	DMAC(62.5)	DIW(24.07)
I	TMAF(4.48)	DMAC(67.5)	DIW(28.02)
G	NH4F(5.0)	DMAC(64.2)	DIW(12.4), AcOH(8.0), NH4OAc(10.4)
J	TBAF(25)	DMAC(43)	에탄올(32)
L	TBAF(32)	DMAC(39)	에탄올(29)
K	TMAF(5)	DMAC(62.5)	에탄올(32.5)
DMAC: 디메틸아세트아미드, DIW: 탈이온수, TMAF: 테트라메틸암모늄플루오라이드, PG: 프로필렌글리콜, DMSO: 디메틸설폭사이드, AcOH: 아세트산, TBAF: 테트라부틸암모늄 플루오라이드, NH4OAc: 암모늄 아세테이트			

이러한 실험에서, 실리콘 웨이퍼 A, B 및 C의 3종을 사용한다. 이러한 실리콘 웨이퍼는 그 표면상에 상이한 패턴을 갖고 이들 레지스트의 제거 특성 또한 상이하다. 실리콘 웨이퍼를 그 표면상에 실리콘의 열적 산화물을 생성하도록 제조하고 칩으로 분쇄한다(1㎝ ×1㎝). 칩을 플루오라이드 기체중에서 에칭한다. 이어서 칩상의 레지스트를 플라즈마에 의해 애싱하여 애싱된 레지스트를 생성한다. 칩을 고압 용기(9)중에 위치시킨다. 첨가제 H, I, G, J, K 및 L의 용액을 플루오라이드가 표 4에 열거된 기타 성분중에 용해되도록 각각 제조한다. 이러한 첨가제를 CO_2 및 에탄올과 함께 도 1의 고압 용기 안으로 도입한다. 고압 용기(9)중 CO_2의 온도는 40℃이고, 압력은 15MPa이고, 칩이 CO_2와 접촉하는 시간은 3분이다. 칩을 고압 용기(9)로부터 취한 후, 전자 현미경으로 관찰한다.

이러한 실험 결과를 표 5에 요약한다.

표 5.

실행	웨이퍼	첨가제	제거제중 농도(중량%)		결과
			첨가제	에탄올	
1	A	H	0.05	5	우수
2	A	I	0.05	5	우수
3	B	H	0.05	5	양호
4	B	H	0.10	5	우수
5	B	H	0.25	5	양호
6	B	I	0.05	5	양호
7	C	H	0.10	5	우수
8	A	G	0.05	5	양호하지만 새로 나타난 잔사를 제거하기 위해 물로 세정이 필요함
9	A	J	0.05	5	우수
10	A	K	0.05	5	우수
11	A	L	0.05	5	우수
12	B	J	0.10	5	우수
13	B	K	0.10	5	우수
14	B	L	0.10	5	우수

웨이퍼-A상의 애싱된 레지스트는, 초임계 CO_2중에 용해된 5중량% 에탄올을 포함하는 H 및 I 0.05중량% 모두에 의해 세정된다. 용어 "우수"는, 실리콘 웨이퍼(칩)의 표면상에 잔사가 전혀 없다는 것을 의미한다. 용어 "양호"는 표면상에 잔사가 거의 없거나 패턴이 거의 사라지지 않는다는 것을 의미한다. NH4F를 사용하는 실행 8에서는, 실리콘 웨이퍼(칩)의 표면상에 수용성 잔사가 새로 나타나기 때문에, 잔사를 제거하기 위해서는 물 세정이 필요하다. 실행 1 내지 7 및 9 내지 14에서는, 제거 단계에 뒤이은 물 세정 단계가 필요하지 않다. 이러한 경우, 바람직하게는 CO_2 및 알콜(예를 들면, 메탄올 및 에탄올)을 포함하는 용매(단, 물은 함유하지 않음)가 실리콘 웨이퍼를 세정하기 위해 사용된다. 또한, 첨가제 J, K 및 L의 경우, 어떠한 물도 실질적으로 제거 및 세정 단계 둘모두에서 필요하지 않다. 이러한 방법은 반도체 웨이퍼의 제조에 장애가 되는 물을 실질적으로 사용하지 않기 때문에 우수하다.

웨이퍼-C는 실리콘 웨이퍼(칩)의 표면으로부터 제거되기 더욱 어려운 애싱된 레지스트를 함유한다. 이러한 레지스트를 제거하기 위해, 더 많은 제거 시간(웨이퍼-B보다 3배 길다)이 요구된다. 결과는 우수하다.

실시예 5

실리콘 웨이퍼는 그 표면상에 실리콘의 열적 산화물을 생성하도록 제조되고 칩으로 분쇄된다. 칩을 도 1의 고압 용기(9) 중에 위치시킨다. 이어서, CO_2, 첨가제 및 에탄올을 포함하는 제거제를 고압 용기(9)에 도입한다. 수십분동안 제거 처리 후, 칩을 취하고 칩상의 열적 산화물의 두께를 엘립시오미터(ellipseometer)로 측정한다. 열적 산화물의 에칭 속도를 두께의 감소를 처리 시간으로 나누어 측정한다. 조임계 조건에서 CO_2의 온도는 40℃이고, 압력은 15MPa이고 처리 시간은 20 내지 60분이다.

이러한 실험결과를 하기 표 6에 요약한다.

표 6.

첨가제	제거제중 농도(중량%)		실리콘의 열적 산화물의 에칭 속도[Å/분]
	첨가제	에탄올	
H	0.030	5.9	2.4
H	0.047	4.7	4.6
H	0.228	4.3	7.5
I	0.025	5.1	1.4
I	0.044	2.2	3.3
I	0.048	4.8	1.6
I	0.049	4.8	1.6
I	0.050	5.0	1.7
I	0.050	10.0	0.3
I	0.056	5.5	1.6
I	0.057	2.8	2.0
I	0.057	5.6	1.9
I	0.071	3.5	3.7
I	0.248	4.7	5.3
G	0.005	5.1	1.1
G	0.012	4.7	-0.1
G	0.028	5.5	3.9
G	0.039	5.1	8.3
G	0.043	4.2	7.9
G	0.044	4.4	5.1

이러한 표 6의 데이터를 도 3 및 4에 도시한다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 열적 산화물의 에칭 속도는 첨가제의 농도에 의존한다. 또한, 도 4에 도시된 바와 같이, 첨가제의 농도가 일정하면, 에칭 속도는 에탄올 농도에 따라 변화한다. 에칭 속도는 제거 물체나 제거 방법에 따라 조절할 수 있다. 도 3 및 도 4로부터 알 수 있듯이, 에칭 속도는 첨가제 및 에탄올의 농도, 및 이들 비율을 조절하여 제어한다.

본 발명의 원리, 바람직한 실시태양 및 양상을 상기 명세서에 개시하였다. 그러나, 본 발명의 보호받고자 하는 사항이 개시된 특정 실시태양에 제한되지는 않는다. 본원에 개시된 실시태양은 제한적이지 않고 설명적이다. 임의의 변형 및 변화가 본 발명의 취지를 벗어나지 않으면서 사용된 다른 등가물에 의해 이루어질 수 있다. 따라서, 모든 이러한 변형, 변화 및 등가물을 청구의 범위에 정의된 본 발명의 취지 및 범위 안에 포함하고자 한다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 물체의 미세구조로부터 잔사를 효율적으로 제거하는 조성물이 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

이산화탄소;

일반식 $NR_1R_2R_3R_4F$(여기서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기이다)을 갖는 플루오라이드를 포함하는, 잔사를 제거하기 위한 첨가제; 및

가압된 유체 조건에서 상기 CO_2중에 상기 첨가제를 용해시키기 위한 공-용매

를 포함하는, 물체의 미세구조로부터 잔사를 제거하기 위한 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

첨가제가 염기성 화합물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4가 수소인 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4가 알킬기인 조성물.

청구항 5.

이산화탄소;

하이드록시기를 갖는 화합물; 및

일반식 $NR_1R_2R_3R_4F$(여기서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기이다)을 갖는 플루오라이드

를 포함하는, 물체의 미세구조로부터 잔사를 제거하기 위한 조성물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

염기성 화합물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

염기성 화합물이 4급 암모늄 하이드록사이드, 알킬아민, 알칸올아민, 하이드록실아민 및 이들의 혼합물에서 선택되는 조성물.

청구항 8.

제 5 항에 있어서,

디메틸아세트아미드, 프로필렌 글리콜, 디메틸설폭사이드, 탈이온수, 아세트산 및 이들의 혼합물에서 선택된 공-용매를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

공-용매가 탈이온수를 포함하는 조성물.

청구항 10.

제 8 항에 있어서,

공-용매가 물을 실질적으로 함유하지 않는 조성물.

청구항 11.

제 5 항에 있어서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4가 수소인 조성물.

청구항 12.

제 5 항에 있어서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4가 알킬기인 조성물.

청구항 13.

제 5 항에 있어서,

플루오라이드가 암모늄 플루오라이드, 테트라메틸암모늄 플루오라이드, 테트라에틸암모늄 플루오라이드, 테트라부틸암모늄 플루오라이드, 테트라프로필암모늄 플루오라이드, 콜린 플루오라이드 및 이들의 혼합물에서 선택되는 조성물.

청구항 14.

제 5 항에 있어서,

화합물이 에탄올, 메탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 헥사플루오로이소프로판올 및 이들의 혼합물에서 선택되는 조성물.

청구항 15.

가압되거나 초임계 유체 상태인 이산화탄소;

일반식 $NR_1R_2R_3R_4F$(여기서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기이다)을 갖는 플루오라이드 및 이들의 혼합물, 및 선택적으로 염기성 화합물을 포함하는 첨가제; 및

알콜, 디메틸아세트아미드, 프로필렌 글리콜, 디메틸설폭사이드, 탈이온수, 아세트산, 아세톤, 에탄올, 프로판올, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르 및 이들의 혼합물에서 선택되는 공-용매

를 포함하는, 물체의 미세구조로부터 잔사를 제거하기 위한 조성물.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

첨가제가 공-용매내에 용해되어 있는 조성물.

청구항 17.

일반식 $NR_1R_2R_3R_4F$(여기서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기이다)을 갖는 플루오라이드 및 이들의 혼합물, 및 선택적으로 염기성 화합물을 포함하는 첨가제 0.001 내지 8중량%;

알콜, 디메틸아세트아미드, 프로필렌 글리콜, 디메틸설폭사이드, 탈이온수, 아세트산, 아세톤, 에탄올, 프로판올, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르 및 이들의 혼합물에서 선택되는 공-용매 1 내지 50중량%; 및

이산화탄소

를 포함하는, 물체의 미세구조로부터 잔사를 제거하기 위한 조성물.

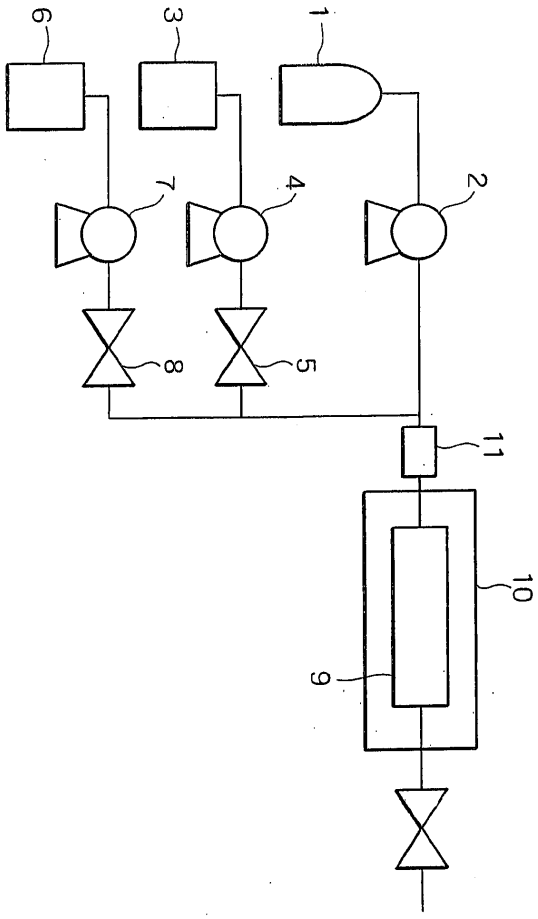
청구항 18.

제 17 항에 있어서,

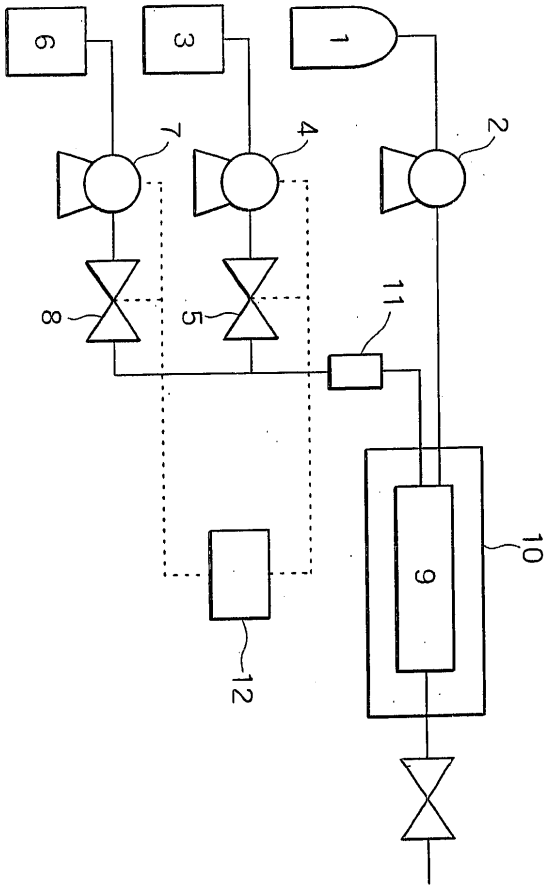
잔사가 포토레지스트, UV-경화된 레지스트, X-선 경화된 레지스트, 애싱된(ashed) 레지스트, 탄소-불소 함유 중합체, 플라즈마 에칭 잔사, 유기 공정 오염물, 및 무기 공정 오염물에서 선택되는 하나 이상인 조성물.

도면

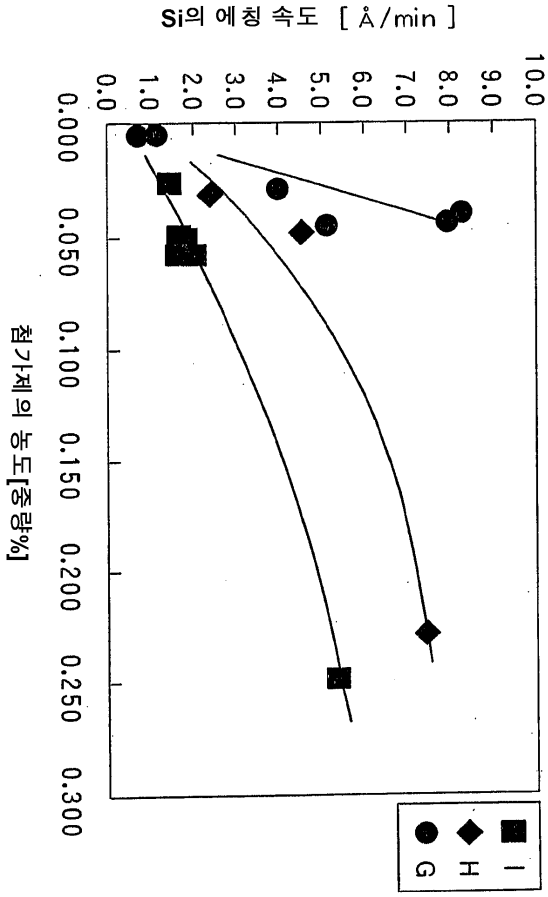
도면1



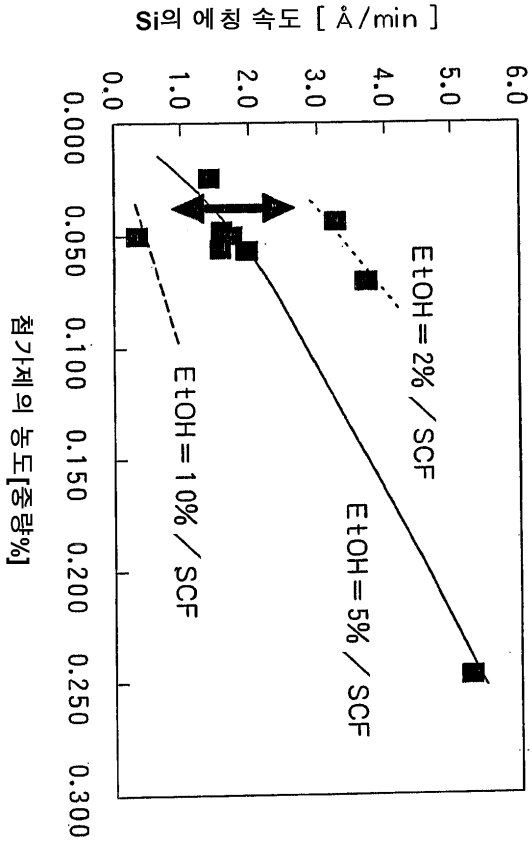
도면2



도면3


Si의 에칭 속도 [Å/min]
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
9.0
10.0
0.000
0.050
0.100
0.150
0.200
0.250
0.300
첨가제의 농도[중량%]
I
H
G

도면4


Si의 에칭 속도 [Å/min]
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
0.000
0.050
0.100
0.150
0.200
0.250
0.300
첨가제의 농도[중량%]
EtOH=2% / SCF
EtOH=10% / SCF
EtOH=5% / SCF

도면5

